

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-096564

(43)Date of publication of application : 11.04.1995

(51)Int.Cl. B32B 1/08
B32B 25/08
B32B 27/08
B32B 27/30
B32B 27/34
B32B 27/36
F16L 11/04

(21)Application number : 06-168418

(71)Applicant : NITTA MOORE CO LTD

(22)Date of filing : 20.07.1994

(72)Inventor : NISHINO CHIYUU
NAKABAYASHI YUJI
NAKATSU AKIRA
KASAZAKI TOSHIKI
INOUE EIJI

(30)Priority

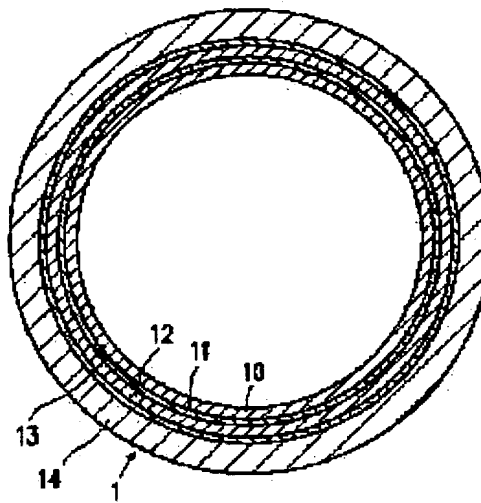
Priority number : 05192610 Priority date : 03.08.1993 Priority country : JP

(54) FUEL TRANSFER TUBE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a fuel transfer tube exerting sufficient fuel barrier properties and a resistance to chemicals even to a methanol-mixed fuel serving as an alternative fuel and an existing gasoline fuel and having an enhanced resistance to folding and a suitability for a fuel tube for esp. a transporting vehicle, such as a car.

CONSTITUTION: A fuel tube comprises an innermost layer 10 made of one selected out of a group of a fluororesin and a polyamide resin, an intermediate layer 12 made of a polyalkylene naphthalate resin, an outer layer 14 made of a thermoplastic resin or a thermoplastic elastomer, and an adhesive layer 11 formed between the innermost layer 10 and the intermediate layer 12. As the polyalkylene naphthalate resin, a polybutylene naphthalate can be used. The fuel transfer tube is superior in fuel barrier properties and resistance to folding.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.02.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3126275
[Date of registration] 02.11.2000
[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3126275号
(P3126275)

(45) 発行日 平成13年 1 月22日 (2001. 1. 22)

(24) 登録日 平成12年11月 2 日 (2000. 11. 2)

(51) Int.Cl.⁷ 識別記号

B 3 2 B 1/08

27/30

27/34

27/36

F 1 6 L 11/04

F I

B 3 2 B 1/08

27/30

27/34

27/36

F 1 6 L 11/04

B

D

請求項の数19(全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平6-168418

(22) 出願日 平成 6 年 7 月20日 (1994. 7. 20)

(65) 公開番号 特開平7-96564

(43) 公開日 平成 7 年 4 月11日 (1995. 4. 11)

審査請求日 平成 9 年 2 月 6 日 (1997. 2. 6)

(31) 優先権主張番号 特願平5-192610

(32) 優先日 平成 5 年 8 月 3 日 (1993. 8. 3)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 000247258

ニッタ・ムアー株式会社

大阪市浪速区桜川 4 丁目 4 番26号

(72) 発明者 西野 駐

三重県名張市八幡1300番45 ニッタ・ム
アー株式会社 名張工場内

(72) 発明者 中林 祐治

三重県名張市八幡1300番45 ニッタ・ム
アー株式会社 名張工場内

(72) 発明者 中津 丹

三重県名張市八幡1300番45 ニッタ・ム
アー株式会社 名張工場内

(74) 代理人 100078282

弁理士 山本 秀策

審査官 川端 康之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料移送用チューブ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フッ素系樹脂およびポリアミド系樹脂からなる群から選択される一種からなる最内層と、該最内層を包囲し固有粘度が0. 9～1. 5であるポリブチレンナフタレート樹脂からなる中間層と、熱可塑性樹脂または熱可塑性エラストマーからなる外層と、該最内層と該中間層との間に形成される接着層と、を有する燃料移送用チューブ。

【請求項 2】 前記中間層の厚みが、中間層の全肉厚の5～20%である請求項 1 記載の燃料移送用チューブ。

【請求項 3】 前記最内層がポリアミド系樹脂からなり、前記接着層が、熱可性ポリウレタン、ポリエーテルブロックアミド、ポリエステルブロックアミド、変性ポリオレフィン、ポリエステル共重合体およびポリエステル系エラストマーからなる群から選択される少なくとも

一種からなる請求項 1 記載の燃料移送用チューブ。

【請求項 4】 前記最内層がポリアミド系樹脂からなり、前記接着層が、ポリアミド系樹脂と結晶性ポリエステルまたはポリエステル系エラストマーとを含有する接着性樹脂からなり、該ポリアミド系樹脂と結晶性ポリエステルまたはポリエステル系エラストマーとの混合比率は、体積比で70/30～30/70の範囲である請求項 1 記載の燃料移送用チューブ。

【請求項 5】 前記接着性樹脂には、さらに、グリシジル基またはグリシジルエーテル基を含むエポキシ化合物、酸無水物、オキサゾリン基、カルボン酸基、イソシアネート基、(メタ) アクリル酸もしくは(メタ) アクリル酸エステル骨格を有する化合物、アミノ基、水酸基を有する化合物からなる群から選択される相容化剤が溶解混合されている請求項 4 記載の燃料移送用チューブ。

【請求項6】 前記最内層がフッ素系樹脂からなり、前記接着層が、フッ素系樹脂、軟質フッ素系樹脂およびフッ素系ゴムからなる群から選択された少なくとも一種と、結晶性ポリエステル系樹脂およびポリエステル系エラストマーからなる群から選択された少なくとも一種とを含有する接着性樹脂からなる請求項1記載の燃料移送用チューブ。

【請求項7】 前記最内層がフッ素系樹脂からなり、前記接着層が、フッ素系樹脂、軟質フッ素系樹脂およびフッ素系ゴムからなる群から選択された少なくとも一種と、結晶性ポリエステル系樹脂およびポリエステル系エラストマーからなる群から選択された少なくとも一種とを含有する接着性樹脂からなり、該混合比率が、体積比で80/20～20/80の範囲である請求項1記載の燃料移送用チューブ。

【請求項8】 前記接着性樹脂には、さらに、グリシジル基またはグリシジリエーテル基を含むエポキシ化合物、酸無水物、オキサゾリン基、カルボン酸基、イソシアネート基、(メタ)アクリル酸もしくは(メタ)アクリル酸エステル骨格を有する化合物、アミノ基、水酸基を有する化合物からなる群から選択される相溶化剤が溶解混合される請求項6記載の燃料移送用チューブ。

【請求項9】 前記外層を形成する熱可塑性樹脂が、ポリアミドおよびポリエステルエラストマーからなる群から選択される一種である請求項1記載の燃料移送用チューブ。

【請求項10】 さらに、前記中間層と前記外層との間に、さらに第2の接着層が設けられている請求項1記載の燃料移送用チューブ。

【請求項11】 前記第2の接着層が、熱可塑性ポリウレタン、ポリエーテルブロックアミド、ポリエステルブロックアミド、変性ポリオレフィン、ポリエステル共重合体およびポリエステルエラストマーからなる群から選択される少なくとも一種からなる請求項10記載の燃料移送用チューブ。

【請求項12】 前記第2の接着層が、(A)ポリアミド樹脂と、(B)ポリエステルエラストマーおよび結晶性ポリエステルからなる群から選択される少なくとも一種と、を含有し、該(A)と(B)との混合比率は、体積比で70/30～30/70の範囲である請求項10記載の燃料移送用チューブ。

【請求項13】 前記第2の接着層には、さらに、グリシジル基またはグリシジリエーテル基を含むエポキシ化合物、酸無水物、オキサゾリン基、カルボン酸基、イソシアネート基、(メタ)アクリル酸もしくは(メタ)アクリル酸エステル骨格を有する化合物、アミノ基、水酸基を有する化合物からなる群から選択される相溶化剤が溶解混合されている請求項10記載の燃料移送用チューブ。

【請求項14】 ガソリン燃料の透過速度が、0.01

5 g/m²/日以下である請求項1記載の燃料移送用チューブ：ここで、ガソリン燃料の透過速度は以下の条件により求められた値である：

外径8 mm、内径6 mm、長さ1000 mmのチューブに、試薬級トルエンと試薬級イソオクタンとを体積比で1対1に混合して得たガソリン燃料を封入し、これを60℃のオープン中に放置し、重量減少の経時変化を求め、1日当たりの減少量をチューブ外表面積で除した値である。

【請求項15】 メタノール含有ガソリン燃料の透過速度が、2.0 g/m²/日以下である請求項1記載の燃料移送用チューブ：ここで、メタノール含有ガソリン燃料の透過速度は以下の条件により求められた値である：外径8 mm、内径6 mm、長さ1000 mmのチューブに、請求項11記載のガソリン燃料とメタノールとを体積比で85対15に混合して得たメタノール含有ガソリン燃料を封入し、これを60℃のオープン中に放置し、重量減少の経時変化を求め、1日当たりの減少量をチューブ外表面積で除した値である。

【請求項16】 中間層の肉厚は、チューブの全体の肉厚の5～20％である請求項1記載の燃料移送用チューブ。

【請求項17】 接着層の厚みが、チューブ全体の肉厚の2～10％である請求項1記載の燃料移送用チューブ。

【請求項18】 チューブ全体の厚みは、該チューブの外径の5～20％である請求項1記載の燃料移送用チューブ。

【請求項19】 前記チューブの全体の厚みはチューブ外径の5～20％であり、チューブの中間層の厚みはチューブの肉厚の5～20％であり、かつ第1および第2の接着層の厚みはチューブ全体の肉厚の2～10％である請求項10記載の燃料移送用チューブ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、燃料移送用チューブに関し、特にガソリン燃料はもとよりアルコール類を混合した混合燃料に対しても、非常に優れたバリエーションを有すると共に、耐折れ性に優れ、殊に狭いスペースで小さく曲げられて使用される自動車等の輸送用車両の燃料チューブに好適な燃料移送用チューブに関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、自動車等の輸送用車両の燃料移送用チューブとして、金属製パイプ、ゴム製ホース、ナイロン製の単層チューブや各種樹脂類を積層した多層構造のチューブが用いられている。

【0003】一方、燃料事情を見ると、ガソリンの供給が将来にわたり充分と言えないことから、その代替燃料が検討されている。その1つとして、メタノール等のアルコール類をガソリンに配合した混合燃料が検討され、

既に欧米では一部実用化されている。また、オクタン価の向上や排ガスの清浄化等の目的からも燃料としてメタノールの使用が有望視されている。

【0004】更には、大気環境を考えた場合、輸送用車両からの燃料の排出は極力少ない方が好ましく、エミッション規制はますます厳しくなる方向にあり、チューブからの透過もより低いものが望まれている。

【0005】ところで、燃料チューブは、車両衝突時の衝撃で破損することを防止するために、さらには車外からの飛び石や火災に対して保護する目的で、車内に配管されることがある。この場合には、燃料チューブからの透過ガスの臭気により乗員が不快になったり、透過ガス濃度によっては引火の危険性もあることから、燃料チューブからのガスの透過は、極力ゼロに近付けることが切望されていた。

【0006】一方、自動車の配管スペースはますます狭くなっており、従って他の機器類を回避して配管する必要性が強く望まれている。

【0007】また、輸送用車両の耐久性、燃費向上の要求から、防錆性や軽量化が望まれていることは周知の通りである。

【0008】この種の燃料移送用チューブの一従来例として、特開平4-224384号公報に開示されたものがある。この燃料移送用チューブは、ポリエステル系樹脂で形成された単層のチューブ、又は少なくとも最内層がポリエステル系樹脂で形成された多層構造のチューブからなる。そして、この燃料移送用チューブでは、燃料バリアー性の向上を図るために、前記のポリエステル系樹脂として、特に燃料バリアー性が優れたポリブチレンテレフタレートが使用されている。

【0009】また、別の従来例として、ドイツ国特許出願公開第4112662、第4137430、第4137431、第4215608では、主にポリアミドからなる内層および外層と、線状結晶性ポリエステルからなる中間層を有する多層構造の燃料移送用チューブが開示されている。

【0010】ここでは、燃料の透過性を抑制するとともに、各層間の接着性を向上させるために、線状結晶性ポリエステルとポリアミドまたは各種反応基を有する化合物との混合物から中間層を形成することも提案されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかし、本発明者らの実験結果によれば、最内層としてポリブチレンテレフタレートを用いた多層構造の燃料移送用チューブでは、以下に示す欠点があることが確認できた。

【0012】①燃料バリアー性の向上を図る上で限界がある。

【0013】その理由は、自動車等の輸送用車両の燃料は、種々の成分からなる混合物であり、ある組成の燃料

に対しては充分な燃料バリアー性を発揮するものの、別の組成の燃料に対しては充分な燃料バリアー性を発揮することができないため、結果的に全体としての燃料バリアー性が不十分なものになるからである。

【0014】②その公報の実施例中に記載された内層がポリブチレンテレフタレートで形成され、外層がナイロン12で形成されたチューブは、両層の接着性が悪いため、チューブの耐折れ性に問題があった。

【0015】輸送用車両に用いられるこの種の燃料移送用チューブは、上記した通り、非常に狭いスペースで小さな曲げ半径で配管されることが多いため、フレキシブル性が要求される。従って、耐折れ性が低くては、実用に供し得ない。

【0016】③ポリブチレンテレフタレートのようなポリエステル系樹脂を最内層に用いる燃料移送用チューブでアルコール混合燃料を扱う場合は、その最内層がアルコール中に含まれる微量水分による加水分解により劣化するおそれがあるため、耐久性に問題がある。

【0017】さらに、本発明者らの実験結果によれば、内外層に用いるポリアミドとの接着性を向上させるために、中間層としてポリブチレンテレフタレートと各種化合物との混合物を用いた多層構造の燃料移送用チューブでは、以下に示す欠点があることがわかった。

【0018】④燃料バリアー性の向上を図る上で限界がある。

【0019】前述の従来例の後者については、後述の比較例に記載のように、中間層を形成する線状結晶性ポリエステルとしてポリブチレンテレフタレートを用い、もしくはポリブチレンテレフタレートにポリアミド樹脂、無水マレイン酸変性EPM、またはエチレン-エチルアクリレート-グリシジルメタクリレート共重合体等を混合した混合物を用いて得られたチューブは、ポリブチレンテレフタレートを用いて中間層を形成したにもかかわらず、チューブの燃料バリアー性が低下する。本発明の燃料移送用チューブは、上記の欠点を解消するためになされたものであり、その目的とするところは、代替燃料であるメタノール混合燃料や現行のガソリン燃料に対しても、充分な燃料バリアー性や耐薬品性を発揮できる燃料移送用チューブを提供することにある。

【0020】本発明の他の目的は、耐折れ性を向上でき、特に自動車等の輸送用車両の燃料チューブに好適な燃料移送用チューブを提供することにある。

【0021】本発明のさらに他の目的は、最内層の材質として、フッ素系樹脂又はポリアミド系樹脂を用いるので、耐加水分解性・耐燃料油性に優れ、経時的に劣化することがなく、従来の燃料移送用チューブに比べて耐久性を格段に向上できる燃料移送用チューブを提供することにある。

【0022】

【課題を解決するための手段】本発明の燃料移送用チュ

ープは、フッ素系樹脂およびポリアミド系樹脂からなる群から選択される一種からなる最内層と、該最内層を包囲し固有粘度が0.9～1.5であるポリブチレンナフタレート樹脂からなる中間層と、熱可塑性樹脂または熱可塑性エラストマーからなる外層と、該最内層と該中間層との間に形成される接着層と、を有し、そのことにより上記目的が達成される。

【0023】

【0024】さらに好ましい実施態様においては、前記中間層の厚みが、チューブの全肉厚の5～20%である。

【0025】さらに好ましい実施態様においては、前記最内層がポリアミド系樹脂からなり、前記接着層が、熱可塑性ポレウレタン、ポリエーテルブロックアミド、ポリエステルブロックアミド、変性ポリオレフィン、ポリエステル共重合体およびポリエステル系エラストマーからなる群から選択される少なくとも一種からなる。

【0026】さらに好ましい実施態様においては、前記最内層がポリアミド系樹脂からなり、前記接着層が、ポリアミド系樹脂と結晶性ポリエステルまたはポリエステル系エラストマーとを含有する接着性樹脂からなり、該ポリアミド系樹脂と結晶性ポリエステルまたはポリエステル系エラストマーとの混合比率は、体積比で70/30～30/70の範囲である。

【0027】さらに好ましい実施態様においては、前記接着性樹脂には、さらに、グリシジル基またはグリシジルエーテル基を含むエポキシ化合物、酸無水物、オキサゾリン基、カルボン酸基、イソシアネート基、(メタ)アクリル酸もしくは(メタ)アクリル酸エステル骨格を有する化合物、アミノ基、水酸基を有する化合物からなる群から選択される相容化剤が溶融混合されている。

【0028】さらに好ましい実施態様においては、前記最内層がフッ素系樹脂からなり、前記接着層が、フッ素系樹脂、軟質フッ素系樹脂およびフッ素系ゴムからなる群から選択された少なくとも一種と、結晶性ポリエステル系樹脂およびポリエステル系エラストマーからなる群から選択された少なくとも一種とを含有する接着性樹脂からなる。

【0029】さらに好ましい実施態様においては、前記最内層がフッ素系樹脂からなり、前記接着層が、フッ素系樹脂、軟質フッ素系樹脂およびフッ素系ゴムからなる群から選択された少なくとも一種と、結晶性ポリエステル系樹脂およびポリエステル系エラストマーからなる群から選択された少なくとも一種とを含有する接着性樹脂からなり、該混合比率が、体積比で80/20～20/80の範囲である。

【0030】さらに好ましい実施態様においては、前記接着性樹脂には、さらに、グリシジル基またはグリシジルエーテル基を含むエポキシ化合物、酸無水物、オキサゾリン基、カルボン酸基、イソシアネート基、(メタ)

アクリル酸もしくは(メタ)アクリル酸エステル骨格を有する化合物、アミノ基、水酸基を有する化合物からなる群から選択される相容化剤が溶融混合されている。

【0031】以下に本発明を詳細に説明する。

【0032】図1に本発明の燃料移送用チューブの好適態様の横断面を示す。

【0033】この燃料移送用チューブ1は5層構造になっており、内側より、最内層10、接着層11、中間層12、接着層13および外層14を有する。

【0034】この燃料移送用チューブ1は、以下の方法により製造することができる。

【0035】最内層10形成用の押出機、接着層11形成用の押出機、中間層12形成用の押出機、接着層13形成用の押出機及び外層14形成用の押出機の合計5基の押出機を金型の周囲に配置し、各押出機より金型内の各層に溶融樹脂を押出して積層し、続いて金型先端より溶融樹脂を吐出し、5層構造の溶融状態のチューブを冷却しながら所定の寸法になるようにサイジング槽でチューブの径および厚みを調整する。

【0036】本発明は、上記の5層構造のチューブ以外に、接着層13が設けられていない図2に示す4層構造のチューブも包含する。この4層構造のチューブは、4基の押出機を用いる以外は、上述の5層構造のチューブの製造方法と同じ方法で製造できる。

【0037】各樹脂は、一般的には約150～320℃、特に190～280℃の温度範囲で成形される。

【0038】図示例の燃料移送用チューブ1の寸法は、特に限定されるものではない。例えば、外径8mm、内径6mmの5層構造の自動車用の燃料チューブを製造する場合は、チューブの各層の肉厚は以下のように定めると、実施する上で好ましい。

最内層10の肉厚：0.1～0.3mm

接着層11の肉厚：0.02～0.1mm

中間層12の肉厚：0.05～0.2mm

接着層13の肉厚：0.02～0.1mm

外層14の肉厚：0.3～0.8mm

一方、外径8mm、内径6mmの4層構造の自動車用の燃料チューブを製造する場合は、チューブの各層の肉厚は以下のように定めると実施する上で好ましい。

【0039】最内層10の肉厚：0.05～0.2mm

接着層11の肉厚：0.02～0.1mm

中間層12の肉厚：0.05～0.2mm

外層14の肉厚：0.5～0.85mm

最内層10の肉厚が上記範囲より薄い場合には、接続すべき継手との適合性が悪くなり、継手をチューブに接続する際に、または使用中に、継手により最内層が切断する危険性があり、上記範囲より厚い場合は、チューブ全体の柔軟性を損なったり、コストアップとなる。

【0040】接着層11の肉厚が上記範囲より薄い場合には、安定した成形性が得られず、均一な肉厚が制御で

きない場合があり、その結果接着力が不均一になる。上記範囲より厚い場合は、所定の径および肉厚のチューブを得るときに、結果として最内層、中間層および外層の肉厚を薄くせざるを得なくなり、本発明の目的とするチューブ特性を損なうことになる。

【0041】中間層12の肉厚が上記範囲より薄い場合には、十分な燃料バリア性が得られなくなり、上記範囲より厚い場合は、チューブ全体の柔軟性を損なったり、耐衝撃性が劣るようになる。

【0042】接着層13の肉厚が上記範囲より薄い場合には、安定した成形性が得られず、均一な肉厚が制御できない場合があり、その結果接着力が不均一になる。

【0043】また、上記範囲より厚い場合は、所定の径および肉厚のチューブを得るときに、結果として最内層、中間層および外層の肉厚を薄くせざるを得なくなり、本発明の目的とするチューブ特性を損なうことになる。

【0044】外層14の肉厚が上記範囲より薄い場合には、耐候性が劣ったり、飛石などの衝撃から内層を保護できなかったり、外部からの薬液（例えば、凍結防止剤、防錆塗料等）に対する耐性が低下するおそれがあり、また外層14の肉厚が上記範囲より厚い場合は、所定の径および肉厚のチューブを得るときに、結果として最内層や中間層の肉厚を薄くせざるを得なくなり、本発明の目的とするチューブ特性を損なうことになる。

【0045】（最内層10）最内層10の材質としては、フッ素系樹脂又はポリアミド系樹脂が用いられる。その肉厚は、燃料移送用チューブ1の全肉厚の5～30%が好ましい。

【0046】フッ素系樹脂

フッ素系樹脂は、元来、耐蝕性、耐薬品性に優れている他、非吸水性、耐摩耗性、非粘着性、自己潤滑性、耐熱・耐寒性及び耐候性等でも非常に優れている。このフッ素系樹脂の中で、ポリ4フッ化エチレンの熔融粘度は380℃で、 $10^3 \sim 10^{12}$ ポイズもあり、熱可塑性樹脂でありながら熱可塑性に乏しく通常の熔融成形はできない。

【0047】従って、本発明の燃料移送用チューブで使用するフッ素系樹脂は、熱可塑性で押出成形が可能なものが使用され、例えば、ポリフッ化ビニリデン樹脂（以下PVDFと略す）、エチレン・4フッ化エチレン共重合樹脂（ETFE）、フッ化ビニル樹脂（PVF）、エチレン・3フッ化塩化エチレン共重合樹脂（E・CTFE）、3フッ化塩化エチレン樹脂（PCTFE）、4フッ化エチレン・6フッ化プロピレン共重合樹脂（FEP）、4フッ化エチレン・パーフロロアルコキシエチレン共重合樹脂（PFA）、4フッ化エチレン・6フッ化プロピレン・パーフロロアルコキシエチレン共重合樹脂（EPA）等があげられる。

【0048】これらの中でも、成形加工性および他の樹

脂との接着性を考慮すると、PVDF、ETFEが特に好ましい。

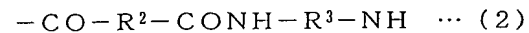
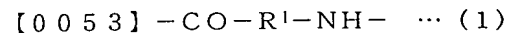
【0049】上記PVDFとは、フッ化ビニリデンのホモポリマー又はフッ化ビニリデンと共重合可能な単量体との共重合体をいう。共重合可能な単量体としては、例えばフッ化ビニル、4フッ化エチレン、3フッ化塩化エチレン、6フッ化プロピレン等があげられる。

【0050】上記ETFEとしては、エチレン／4フッ化エチレンのモル比が30／70～60／40の範囲のものが好ましく、必要に応じて少量の他の共重合可能な単量体との共重合体も包含する。

【0051】ポリアミド系樹脂

本発明において使用するポリアミド系樹脂としては、高分子量の線状ポリアミドが好ましく用いられる。このポリアミドはホモポリアミド、コポリアミド或はこれらの混合物のいずれをも使用できる。

【0052】このようなポリアミドとしては、例えば下記（1）式又は（2）式で示されるアミド反復単位を有するホモポリアミド、コポリアミド又はこれらの混合物を挙げることができる。



但し、（1）、（2）式中の、 R^1 、 R^2 、 R^3 は直鎖アルキレン基を示す。

【0054】ここで、ガソリン燃料やアルコール混合燃料に対するバリアー性や耐燃料油性を考慮すれば、本発明で使用するポリアミド系樹脂としては、ポリアミド系樹脂中の炭素原子100個当りのアミド基の数が3～30個、特に4～25個の範囲にあるホモポリアミド、コポリアミド又はこれらの混合物が好ましい。

【0055】適当なホモポリアミドの具体例としては、ポリカプラミド（ナイロン6）、ポリ ω -アミノヘプタン酸（ナイロン7）、ポリ ω -アミノノナン酸（ナイロン9）、ポリウンデカンアミド（ナイロン11）、ポリラウリンラクタム（ナイロン12）、ポリエチレンジアミンアジパミド（ナイロン2, 6）、ポリテトラメチレンジアジパミド（ナイロン4, 6）、ポリヘキサメチレンジアジパミド（ナイロン6, 6）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン6, 10）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン6, 12）、ポリオクタメチレンジアジパミド（ナイロン8, 6）、ポリデカメチレンジアジパミド（ナイロン10, 6）、ポリデカメチレンセバカミド（ナイロン10, 10）、ポリドデカメチレンドデカミド（ナイロン12, 12）等を挙げることができる。

【0056】また、コポリアミドの例としては、カプロラクタム／ラウリンラクタム共重合体、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジベート共重合体、ラウリンラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジベート共重合体、ヘキサメチレンジアンモニウムアジベ

ート／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体、エチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体等を挙げることができる。

【0057】また、これらのポリアミド系樹脂に柔軟性を付与するために、芳香族スルホンアミド類、*p*-ヒドロキシ安息香酸、エステル類等の可塑剤や、低弾性率のエラストマー成分や、ラクタム類を配合してもよい。

【0058】該エストラマー成分としては、アイオノマー樹脂、変性ポリオレフィン系樹脂、熱可塑性ポリウレタン、ポリエーテルブロックアミド、ポリエステルブロックアミド、ポリエーテルエステルアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、変性スチレン系熱可塑性エストラマー、変性アクリルゴム、変性エチレン・プロピレンゴム等があげられる。

【0059】特に、これらのエストラマー成分は、ポリアミド系樹脂と相容性の良好な曲げ弾性率3000kgf/cm²以下のものが好ましく、これらのエラストマーから選ばれた単独或は組み合わせて使用することができる。

【0060】なお、これらの最内層10の材質は、必要に応じて各種の添加剤（例えば、酸化防止剤、着色剤、帯電防止剤、難燃剤、補強剤、安定剤、加工助剤、導電材等）を含有していてもよい。

【0061】（中間層12）本発明の燃料移送用チューブ1では、中間層12の材質として、ポリアルキレンナフタレート樹脂を使用する。

【0062】本発明で使用するポリアルキレンナフタレート樹脂とは、ナフタレンジカルボン酸又はそのエステル形成体誘導体とジオールとを触媒の存在下で適当な反応条件下に縮合させることによって製造される樹脂をいう。

【0063】上記ナフタレンジカルボン酸としては、例えば、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、ナフタレン1, 5-ジカルボン酸があげられ、これらの1種又は2種以上が使用される。

【0064】上記ナフタレンジカルボン酸のエステル形成体誘導体としては、例えば、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸メチル等があげられる。

【0065】上記ジオールとしては、アルキレングリコールが好ましく使用され、そのようなアルキレングリコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチルグリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等があげられる。

【0066】本発明で使用する特に好ましいポリアルキレンナフタレート樹脂は、ナフタレンジカルボン酸とし

てナフタレン-2, 6-ジカルボン酸を使用し、アルキレングリコールとしてエチレングリコールや1, 4-ブタンジオールを使用したポリエチレンナフタレートもしくはポリブチレンナフタレートである。

【0067】燃料移送用チューブ1を自動車用の燃料チューブとして使用する場合の中間層12の材質としては、燃料バリアー性やチューブとしての機械的強度、成形加工性等の諸点を考慮すると、ポリブチレンナフタレートが特に好ましい。

【0068】ポリアルキレンナフタレート樹脂の粘度は、高い方が強度、衝撃性、伸び性に優れることからその固有粘度（ASTM D 2857に準じ*o*-クロロフェノールを溶媒に用い、35℃、0.005g/mlの溶液について測定した）が0.7以上のものが好ましく、さらに好ましくは0.9～1.5の範囲である。

【0069】また、本発明の燃料移送用チューブ1が有する燃料バリアー性といった効果を損なわない限りにおいて、ポリアルキレンナフタレート樹脂は、それぞれのポリエステル構成成分のナフタレンジカルボン酸やアルキレングリコール成分の一部を、他のジカルボン酸、オキシカルボン酸、またはジオキシ化合物等の第3成分で置き換えた共重合体であってもよい。

【0070】そのようなジカルボン酸としては、例えば、各種のナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、シュウ酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸があげられる。

【0071】該オキシカルボン酸としては、例えば、各種の*p*-オキシ安息香酸、*p*-オキシエトキシ安息香酸があげられる。

【0072】該ジオキシ化合物としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチルグリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール、ビスフェノールA等の2価のアルコールやポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールのようなポリアルキレングリコールがあげられる。

【0073】更に必要に応じて、本目的の燃料バリアー性に影響を及ぼさない範囲で、該ポリアルキレンナフタレート樹脂には、他の樹脂やエラストマー成分、あるいは接着性を向上させるために官能基を有する化合物を溶解混合したり、各種の添加剤（例えば、酸化防止剤、着色剤、帯電防止剤、難燃剤、補強剤、安定剤、加工助剤、導電材）を含有してもよい。

【0074】また、中間層12の肉厚は全肉厚の5～20%が好ましい。中間層12の肉厚が全肉厚の5%未満の場合には燃料バリアー性に劣り、20%を超えると、チューブ全体の柔軟性が損なわれたり、耐衝撃性が劣るようになり好ましくない。

【0075】また、ポリアルキレンナフタレート樹脂は、肉厚が薄くなるに従い、破断強度、破断伸びとも大

きくなる特性を有しており、この程度の厚みでチューブを構成することにより、チューブの耐衝撃性や強靱性が優れたものになる。

【0076】(外層14) 上記のように、最内層10として、フッ素系樹脂又はポリアミド系樹脂を使用し、中間層12として、ポリアルキレンナフタレート樹脂を使用する場合は、本発明の燃料移送用チューブ1において、外層14を形成する材質は熱可塑性樹脂であれば特に限定されるものではない。

【0077】外層14を形成する材質としては、例えばポリアミド樹脂、フッ素樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアセタール樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂があげられる。

【0078】チューブ全体の肉厚としては、例えば外径が25mm以下のチューブである場合は、チューブ外径の5~20%が好ましく、外層14の肉厚は、チューブ全体の肉厚の50~85%が好ましい。その理由は以下の通りである。

【0079】チューブ外径に対してチューブ全体の肉厚が極端に薄い場合には、チューブ1を曲げた時にチューブ1に座屈が生じ、チューブ1が折れて内部の流体の流通を遮断してしまうおそれがある。また、チューブ1の端末を他の機器に接続する必要がある場合は、通常は継手が必要になるが、その場合には適切なチューブの肉厚が必要になる。

【0080】更に、チューブ1の外層14に要求される特性として、耐候性、耐外傷性、耐摩耗性、柔軟性(フレキシブル性)、難燃性、着色性、印刷性、帯電防止性、電気絶縁性、耐圧力性、導電性等を付与するために、これらの特性を備えた他の層が積層されていてもよい。例えば、チューブ1に帯電防止性や導電性が要求される場合は、体積固有抵抗値が $10^2 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の樹脂からなる表面層を外層14の外側に被覆すれば良い。また、チューブ1に、より以上の耐圧力が要求される場合は、合成繊維(例えばナイロン、ビニロン、ポリエステル、アラミド繊維など)やワイヤーで編組したりラッピングをした補強層を外層14の外側に設けることもできる。

【0081】また、外気の熱や飛び石などによる外傷、火炎などからチューブを保護するために、ゴムチューブや熱可塑性エラストマーで被覆したり、コイルチューブを巻回した構造とすることもできる。

【0082】(接着層11) 5層構造の燃料移送用チューブ1と4層構造の燃料移送用チューブで共に設けられる接着層11に使用される接着性樹脂としては、共押出成形時において積層される最内層10および中間層12と熱融着性を有し得るものであれば特に限定されない。

【0083】例えば、フッ素系樹脂からなる最内層10

とポリアルキレンナフタレート樹脂からなる中間層12との間に形成される接着層11に使用する接着性樹脂としては、フッ素系樹脂、軟質フッ素系樹脂、およびフッ素系ゴムからなる群から選択された少なくとも一種の化合物(F)と、結晶性ポリエステル系樹脂およびポリエステル系エラストマーからなる群から選択された少なくとも一種の化合物(PE)との熔融混合物が好ましく、また、より均一に混合された接着性樹脂を得るためやその接着力をさらに高めるため、該混合物に熱可塑性ポリウレタンやポリアミド系エラストマー、変性ポリオレフィン等を1種または2種以上を加えて熔融混合したものや、官能基、例えば、グリシジル基やグリシジルエーテル基を含むエポキシ化合物、酸無水物、オキサゾリン基、イソシアネート基、カルボン酸基、アミノ基などを有する、いわゆる相容化剤を用いて熔融混合した組成物を好適に用いることができる。

【0084】ポリアミド系樹脂からなる最内層10とポリアルキレンナフタレート樹脂からなる中間層12との間に形成される接着層11に使用する接着性樹脂としては、熱可塑性ポレウレタン、ポリエーテルブロックアミド、ポリエステルブロックアミド、変性ポリオレフィン、ポリエステル共重合体、ポリエステル系エラストマーの1種又は2種以上の混合物が好ましい。

【0085】更には、該接着性樹脂として、ポリアミド系樹脂と結晶性ポリエステル系樹脂及び/またはポリエステル系エラストマーを熔融混合したものをを用いることも出来、より均一に混合された接着剤樹脂を得るためやその接着力をさらに高めるために上記の接着性樹脂の1種又は2種以上を加えて熔融混合したものや、官能基、例えば、カルボン酸基、酸無水物、(メタ)アクリル酸もしくは(メタ)アクリル酸エステル骨格を有する化合物、グリシジル基やグリシジルエーテル基を含むエポキシ化合物、オキサゾリン基、イソシアネート基、アミノ基、水酸基、などを有するいわゆる相容化剤を用いて熔融混合した組成物を好適に用いることができる。

【0086】上記に述べた接着層11に用いる接着性樹脂の2種以上の混合物について、その混合比率は、最内層10と中間層12の間の接着力が均等に、また使用上十分な値が得られるように選択することが好ましい。

【0087】フッ素系樹脂とポリアルキレンナフタレート樹脂との間に使用する接着性樹脂において、上記化合物(F)と化合物(PE)との混合比率は、体積比で80/20~30/70の範囲が好ましく、さらには体積比で70/30~30/70がより好ましい。上記の熱可塑性ポリウレタンやポリアミド系エラストマー、変性ポリオレフィンや相容化剤は、該混合物に対し、30体積%以下で混合するのが好ましい。

【0088】ポリアミド系樹脂とポリアルキレンナフタレート樹脂との間に使用する接着性樹脂として、ポリアミド系樹脂と結晶性ポリエステル系樹脂及び/またはポ

リエステルエラストマーを用いる場合、ポリアミド系樹脂と結晶性ポリエステル系樹脂及び／またはポリエステルエラストマーの混合比率は、体積比で70/30～30/70の範囲が好ましく、さらには体積比として60/40～40/60がより好ましい。相容化剤としては、該混合物に対し、20体積%以下で混合するのが好ましい。

【0089】接着層11の肉厚は、上記したように最内層10と中間層12間の接着機能を果たせば特に限定されるものではないが、チューブ肉厚全体の2～10%が好ましい。

【0090】接着層11の肉厚がチューブ肉厚全体に対して2%未満の場合には、安定した成形性が得られず均一な肉厚が制御できない場合があり、その結果、接着力が不均一になり、10%を超えると、所定の径および肉厚のチューブを得るときに、結果として最内層、中間層および外層の肉厚を薄くせざるを得なくなり、本来のチューブの特性を損なうことになる。

【0091】（接着層13）5層構造の燃料移送用チューブ1でのみ設けられる接着層13に使用される樹脂としては、共押出形成時において、積層される中間層12と外層14に熱融着し得るものであれば、特に限定されるものではない。

【0092】そのような接着層13に使用される樹脂としては、例えば、熱可塑性ポレウレタン、ポリエーテルブロックアミド、ポリエステルブロックアミド、変性ポリオレフィン、ポリエステル共重合体、ポリエステル系エラストマーがあげられ、1種または2種以上の混合物が使用される。

【0093】また、接着層13の肉厚は、中間層12と外層14間の接着機能を果たせば特に限定されるものではないが、チューブ全体の肉厚の2～10%が好ましい。

【0094】接着層13の肉厚がチューブ肉厚全体に対して2%未満の場合には、安定した成形性が得られず均一な肉厚が制御できない場合があり、その結果接着力が不均一になり、10%を超えると結果として最内層、中間層および外層の肉厚を薄くせざるを得なくなり、本来のチューブの特性を損なうことになる。

【0095】なお、中間層12と外層14が熱融着性を有する場合には、両層の間に接着層13を設ける必要はなく4層構造の燃料移送用チューブとすることができる。

【0096】（燃料移送用チューブ）上記のような多層構造の燃料移送用チューブは、それ自体が公知の共押出成形、押出コーティング等の任意の成形方法によって成形できる。例えば、層構成に応じた複数の押出機と多層用チューブダイを用いた共押出成形で効率よく成形できる。

【0097】このような成形法により、最内層がフッ素

系樹脂又はポリアミド系樹脂、中間層がポリアルキレンナフタレート樹脂、外層が熱可塑性樹脂であり、各層間が接着一体化された合計4層（中間層と外層との間に接着層を有しないタイプのもの）又は5層（最内層と中間層との間および中間層と外層との間に接着層を有するタイプのもの）構造の燃料移送用チューブを製造することができる。得られたチューブは、後述の実施例の説明からもわかるように、燃料バリア性および耐折れ性が優れている。

【0098】

【実施例】以下に本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

【0099】以下の実施例および比較例で得られたチューブの透過速度および耐折れ性についての評価試験方法は以下の通りである。

【0100】A. 透過速度：外径8mm、内径6mm、長さ1000mmのチューブに以下の各サンプル液を封入し、60℃および40℃のオープン中に放置し、重量減少の経時変化を求め、チューブ外表面積で除した値を $g/m^2/日$ で算出し、透過速度とした。

【0101】サンプル液：①Fuel C：試薬級トルエンと試薬級イソオクタンを体積比で1対1に混合したもの。

【0102】②アルコール混合燃料：Fuel Cとメタノールを体積比で85対15に混合したもの。

【0103】B. 耐折れ性：外径8mm、内径6mmのチューブを半円状に折り曲げ、次第にその曲げ半径を小さくして、チューブが折れる直前の曲げ半径（mm）を求め、その値を折れ抵抗性の尺度とした。従って、折れ直前の曲げ半径が小さければ小さい程、耐折れ性が良好となる。

【0104】（実施例1）このチューブ1は、ナイロン11で形成される最内層10（肉厚0.2mm）と、熱可塑性ポリウレタンで形成される接着層11（肉厚0.05mm）と、ポリブチレンナフタレートで形成される中間層12（肉厚0.1mm）と、熱可塑性ポリウレタンで形成される接着層13（肉厚0.05mm）と、ナイロン11で形成される外層14（肉厚0.6mm）と、を有する。

【0105】このチューブは次のようにして得た。3台の押出機にナイロン11、ポリブチレンナフタレート、熱可塑性ポリウレタンをそれぞれ入れ、それぞれ220～240℃、230～250℃、190～210℃の加工温度で可塑化した後、245℃に制御した3種5層チューブダイから外径8mm、内径6mmの3種5層チューブを押し出し成形した。

【0106】（実施例2）このチューブ1は、ナイロン11で形成される最内層10（肉厚0.2mm）と、変性ポリオレフィンで形成される接着層11（肉厚0.05mm）と、ポリブチレンナフタレートで形成される中

間層12（肉厚0.1mm）と、変性ポリオレフィンで形成される接着層13（肉厚0.05mm）と、ナイロン11で形成される外層14（肉厚0.6mm）と、を有する。

【0107】接着層11、13の成形温度を230～240℃にした以外は、実施例1と同様にしてチューブを得た。

【0108】（実施例3）このチューブ1は、ナイロン11で形成される最内層10（肉厚0.2mm）と、熱可塑性ポリウレタンとポリエステル系エラストマーの5/5（体積比）の混合物で形成される接着層11（肉厚0.05mm）と、ポリブチレンナフタレートで形成される中間層12（肉厚0.1mm）と、熱可塑性ポリウレタン、ポリエステル系エラストマーの5/5（体積比）の混合物で形成される接着層13（肉厚0.05mm）と、ナイロン11で形成される外層14（肉厚0.6mm）と、を有する。

【0109】接着層11、13の成形温度を210～230℃にした以外は、実施例1と同様にしてチューブを得た。

【0110】（実施例4）このチューブ1は、ナイロン11で形成される最内層10（肉厚0.2mm）と、ポリエーテルブロックアミド、ポリエステル系エラストマーの5/5（体積比）の混合物で形成される接着層11（肉厚0.05mm）と、ポリブチレンナフタレートで形成される中間層12（肉厚0.1mm）と、ポリエーテルブロックアミド、ポリエステル系エラストマーの5/5（体積比）の混合物で形成される接着層13（肉厚0.05mm）と、ナイロン11で形成される外層14（肉厚0.6mm）と、を有する。

【0111】接着層11、13の成形温度を230～240℃にした以外は、実施例1と同様にしてチューブを得た。

【0112】（実施例5）このチューブは、ポリブチレンナフタレートに代えてポリエチレンナフタレートを用いて中間層12を形成したこと以外は、実施例4と同じ構成である。

【0113】中間層12の加工温度を280～300℃、3種5層チューブダイの温度を270～280℃にした以外は、実施例4と同様にしてチューブを得た。

【0114】（実施例6）このチューブ1は、ナイロン

11で形成される最内層10（肉厚0.2mm）と、ナイロン11、ポリブチレンテレフタレート、熱可塑性ポリウレタンの4/4/1（体積比）の混合物で形成される接着層11（肉厚0.05mm）と、ポリブチレンナフタレートで形成される中間層12（肉厚0.1mm）と、ポリエステル系エラストマーで形成される外層14（肉厚0.65mm）と、を有する。

【0115】このチューブは以下のようにして得た。4台の押出機に最内層10、接着層11、中間層12および外層14に用いる各樹脂を入れ、それぞれ210～240℃、210～240℃、230～250℃および220～240℃の加工温度で可塑化した後、245℃に制御した4種4層チューブダイから外径8mm、内径6mmの4種4層チューブを押出し成形した。

【0116】（実施例7）このチューブ1は、ナイロン11で形成される最内層10（肉厚0.2mm）と、ナイロン11/ポリエステル系エラストマー/変性ポリオレフィンの5/5/1（体積比）の混合物で形成される接着層11（肉厚0.05mm）と、ポリブチレンナフタレートで形成される中間層12（肉厚0.1mm）と、ナイロン11/ポリエステル系エラストマー/変性ポリオレフィンの5/5/1（体積比）の混合物で形成される接着層13（肉厚0.05mm）とナイロン11で形成される外層14（肉厚0.6mm）と、を有する。

【0117】このチューブは以下のようにして得た。3台の押出機に、ナイロン11、ポリブチレンナフタレート、ナイロン11/ポリエステル系エラストマー/変性ポリオレフィンの5/5/1（体積比）の混合物を入れ、それぞれ220～240℃、240～260℃、230～250℃の加工温度で可塑化した後、260℃に制御した3種5層チューブダイからチューブを押出し成形した。

【0118】上記実施例1～7で得たチューブについて、透過速度、耐折れ性を測定した。各実施例のチューブの構成とともに、それらの試験結果を表1に示す。なお、透過速度が大きいことは、チューブの燃料バリア性が低いことを意味する。

【0119】

【表1】

チューブ構成 [外径 8mm 内径 6mm]							透過速度			耐折れ性 (折れ直前の 曲げ半径mm)
最内層 10	接着層 11	中間層 12	接着層 13	最外層 14	Fuel C	メタノール5%含有Fuel C				
					(60℃)	(60℃)	(40℃)			
実施例 1	ナイロン 11	熱可塑性ポリウレタン	ポリブチレン ナフタレート	熱可塑性ポリウレタン	ナイロン 11	0.01	1.7	0.15	23	
実施例 2	"	変性ポリオレフィン	"	変性ポリオレフィン	"	0.009	1.5	0.14	25	
実施例 3	"	熱可塑性ポリウレタン ポリエステル系エラストマー =5/5 混合物	"	熱可塑性ポリウレタン ポリエステル系エラストマー =5/5 混合物	"	0.008	1.4	0.13	20	
実施例 4	"	ポリエーテルブロックアミド ポリエステル系エラストマー =5/5 混合物	"	ポリエーテルブロックアミド ポリエステル系エラストマー =5/5 混合物	"	0.01	1.8	0.17	20	
実施例 5	"	ポリエーテルブロックアミド ポリエステル系エラストマー =5/5 混合物	ポリエチレン ナフタレート	ポリエーテルブロックアミド ポリエステル系エラストマー =5/5 混合物	"	0.015	2.0	0.20	25	
実施例 6	"	ナイロン 11, ポリブチレン テレフタレート, 熱可塑性 ポリウレタン=4/4/1	ポリブチレン ナフタレート	—	ポリエステル系 エラストマー	0.008	1.5	0.12	20	
実施例 7	"	ナイロン 11, ポリエステル系 エラストマー, 変性ポリオリ フィン=5/5/1 混合物	"	ナイロン 11, ポリエステル系 エラストマー, 変性ポリオリ フィン=5/5/1 混合物	ナイロン 11	0.009	1.7	0.15	20	

【0120】（実施例 8）このチューブ 1 は、ポリフッ化ビニリデンで形成される最内層 10（肉厚 0.1mm）と、ポリフッ化ビニリデン、ポリブチレンテレフタレート、熱可塑性ポリウレタンの 4/4/1（体積比）の混合物で形成される接着層 11（肉厚 0.05mm）と、ポリブチレンナフタレートで形成される中間層 12（肉厚 0.1mm）と、熱可塑性ポリウレタンで形成される接着層 13（肉厚 0.05mm）と、ナイロン 11 で形成される外層 14（肉厚 0.6mm）と、を有する。

【0121】このチューブは次のようにして得た。5 台

の押出機に最内層 10、接着層 11、中間層 12、接着層 13 および外層 14 に用いる各樹脂を入れ、それぞれ 200～220℃、200～220℃、230～250℃、190～210℃および 220～240℃の加工温度で可塑化した後、245℃に制御した 5 種 5 層チューブダイから外径 8mm、内径 6mm の 5 種 5 層チューブを押出し成形した。

【0122】（実施例 9）このチューブ 1 は、ポリフッ化ビニリデン・6 フッ化プロピレン共重合体で形成される最内層 10（肉厚 0.1mm）と、軟質フッ素系樹脂、ポリエステル系エラストマー、熱可塑性ポリウレタ

ンの5/4/1（体積比）の混合物で形成される接着層11（肉厚0.05mm）と、ポリブチレンナフタレートで形成される中間層12（肉厚0.1mm）と、熱可塑性ポリウレタンで形成される接着層13（肉厚0.05mm）と、ナイロン11で形成される外層14（肉厚0.7mm）と、を有する。

【0123】最内層10の成形加工温度を190～210℃にした以外は実施例8と同様にしてチューブを得た。

【0124】（実施例10）このチューブ1は、エチレン・4フッ化エチレン共重合体で形成される最内層10（肉厚0.1mm）と、軟質フッ素系樹脂、ポリエステル系エラストマー、変性ポリオレフィンの2/5/3（体積比）の混合物で形成される接着層11（肉厚0.05mm）と、ポリブチレンナフタレートで形成される中間層12（肉厚0.1mm）と、ポリエステル系エラストマーで形成される外層14（肉厚0.75mm）と、を有する。

【0125】このチューブは、実施例6と同様に、4台の押出機と4種4層チューブダイを用いて製造した。成形温度は、最内層10が230～260℃、接着層11が220～240℃、そしてチューブダイの温度を250℃に制御して4種4層チューブを成形した。

【0126】（実施例11）このチューブ1は、エチレ

ン・4フッ化エチレン共重合体で形成される最内層10（肉厚0.1mm）と、エチレン・4フッ化エチレン共重合体/ポリブチレンテレフタレート/エチレングリシジルメタクリレート=5/5/1（体積比）の混合物で形成される接着層11（肉厚0.05mm）と、ポリブチレンナフタレートで形成される中間層12（肉厚0.1mm）と、ナイロン11/ポリエステル系エラストマー/変性ポリオレフィン=5/5/1（体積比）の混合物で形成される接着層13（肉厚0.05mm）と、ナイロン11で形成される外層14（肉厚0.6mm）と、を有する。

【0127】このチューブは次のようにして得た。5台の押出機に最内層10、接着層11、中間層12、接着層13および外層14に用いる各樹脂を入れ、それぞれ270～290℃、250～270℃、240～260℃、230～250℃および220～240℃の加工温度で可塑化した後、260℃に制御した5種5層チューブダイから外径8mm、内径6mmの5種5層チューブを押出し成形した。

【0128】上記実施例8～11で得たチューブについて、透過速度、耐折れ性を測定した。各実施例のチューブの構成とともに、それらの試験結果を表2に示す。

【0129】

【表2】

チューブ構成 [外径 8mm 内径 6mm]						透過速度		耐折れ性 (折れ直前の 曲げ半径mm)
実施例	最内層 10	接着層 11	中間層 12	接着層 13	最外層 14	Fuel C	メタノール5%含有 Fuel C	
						(60℃)	(60℃) (40℃)	
実施例 8	ポリフッ化 ビニリデン	ポリフッ化ビニリデン ポリブチレンテレフタレート 熱可塑性ポリウレタン =4/4/1 混合物	ポリブチレン ナフタレート	熱可塑性ポリウレタン	ナイロン 11	0.004	0.9 0.07	26
実施例 9	ポリフッ化ビニ リデン・6フッ化 プロピレン重合体	軟質フッ素系樹脂 ポリエチレン系エラストマー 熱可塑性ポリウレタン =5/4/1 混合物	"	"	"	0.005	1.1 0.09	23
実施例 10	エチレン・4 フッ化エチレン 共重合体	軟質フッ素系樹脂 ポリエチレン系エラストマー 変性ポリオレフィン =2/5/3 混合物	"	—	ポリイステル系 エラストマー	0.007	0.5 0.03	22
実施例 11	エチレン・4 フッ化エチレン 共重合体	エチレン・4フッ化エチレン 共重合体 ポリブチレンテレフタレート エチレン・グリシジメタクリ レート =5/5/1 混合物	"	ナイロン11 ポリイステル系エラストマー 変性ポリエチレン =5/5/1	ナイロン 11	0.006	0.4 0.01	25

【0130】（比較例1～5）比較例1のチューブは、ナイロン11からなり、肉厚1mmの単層のものである。

【0131】比較例2のチューブは、ポリフッ化ビニリデンからなり、肉厚1mmの単層のものである。

【0132】比較例3のチューブは、エチレン・4フッ化エチレン共重合体からなり、肉厚1mmの単層のものである。

【0133】比較例4のチューブは、ポリブチレンテレフタレート樹脂からなり、肉厚1mmの単層のものである。

る。

【0134】比較例5のチューブは、ポリエチレンテレフタレート樹脂からなり、肉厚1mmの単層のものである。

【0135】（比較例6）比較例6のチューブは、ポリブチレンテレフタレート樹脂からなる最内層10（肉厚0.7mm）と、ナイロン12からなる外層14（肉厚0.3mm）と、を有する。

【0136】（比較例7）比較例7のチューブは、シクロヘキサジメタノール・エチレングリコール・テレフ

タル酸共重合体からなり、肉厚1mmの単層のものである。

【0137】（比較例8）比較例8のチューブは、ナイロン12からなる最内層10（肉厚0.2mm）と、ポリブチレンテレフタレートからなる中間層12（肉厚0.2mm）と、ナイロン12からなる外層14（肉厚0.6mm）と、を有する。

【0138】（比較例9）比較例9のチューブは、ナイロン12からなる最内層10（肉厚0.1mm）と、ポリブチレンテレフタレート樹脂／ナイロン12／トリフェニレン亜磷酸塩＝50／50／0.1（重量比）の混合物からなる中間層12（肉厚0.15mm）と、ナイロン12からなる外層14（肉厚0.75mm）と、を有する。

【0139】（比較例10）比較例10のチューブは、ナイロン12からなる最内層10（肉厚0.1mm）と、ポリブチレンテレフタレート樹脂／無水マレイン酸変性EPM＝80／20（重量比）の混合物からなる中間層12（肉厚0.15mm）と、ナイロン12からなる外層14（肉厚0.75mm）と、を有する。

【0140】（比較例11）比較例11のチューブは、ナイロン12からなる最内層10（肉厚0.2mm）と、ポリブチレンテレフタレート樹脂／イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート＝90／10（重量比）の混合物からなる中間層12（肉厚0.2mm）と、ナイロン12からなる外層14（肉厚0.6mm）と、を有する。

【0141】（比較例12）比較例12のチューブは、ナイロン11からなる最内層10（肉厚0.2mm）と、熱可塑性ポリウレタンからなる接着層11（肉厚

0.05mm）と、ポリブチレンテレフタレートからなる中間層12（肉厚0.1mm）と、熱可塑性ポリウレタンからなる接着層13（肉厚0.05mm）と、ナイロン11からなる外層14（肉厚0.6mm）と、を有する。

【0142】（比較例13）比較例13のチューブは、ナイロン11からなる最内層10（肉厚0.2mm）と、ポリブチレンナフタレートからなる中間層12（肉厚0.1mm）と、ナイロン11からなる外層14（肉厚0.6mm）と、を有する。

【0143】（比較例14）比較例14のチューブは、ポリフッ化ビニリデンからなる最内層10（肉厚0.1mm）と、ポリフッ化ビニリデン、ポリブチレンテレフタレート、熱可塑性ポリウレタンの4／4／1（体積比）の混合物からなる接着層11（肉厚0.05mm）と、ポリブチレンテレフタレートからなる中間層12（肉厚0.1mm）と、熱可塑性ポリウレタンからなる接着層13（肉厚0.05mm）と、ナイロン11からなる外層14（肉厚0.7mm）と、を有する。

【0144】（比較例15）比較例15のチューブは、ポリフッ化ビニリデンからなる最内層10（肉厚0.1mm）と、ポリブチレンナフタレートからなる中間層12（肉厚0.1mm）と、ナイロン11からなる外層14（肉厚0.8mm）と、を有する。

【0145】上記比較例1～15で得たチューブについて、透過速度、耐折れ性を測定した。各比較例のチューブの構成とともに、それらの試験結果を表3および表4に示す。

【0146】

【表3】

	チューブ構成 [外径 8mm 内径 6mm]					透過速度			耐折れ性 (折れ直前の 曲げ半径mm)
	最内層 10	接着層 11	中間層 12	接着層 13	最外層 14	Fuel C (60℃)	メタノール5%含有Fuel C		
							(60℃)	(40℃)	
比較例 1	ナイロン 11	—	—	—	—	1.2	60 以上	20	
比較例 2	ポリフッ化ビニリデン	—	—	—	—	0.2	4.4	28	
比較例 3	エチレン・4フッ化 エチレン共重合体	—	—	—	—	1.0	2.8	28	
比較例 4	ポリブチレン テフタレート樹脂	—	—	—	—	0.8	25	28	
比較例 5	ポリエチレン テフタレート樹脂	—	—	—	—	0.7	28	30	
比較例 6	ポリブチレン テフタレート樹脂	—	—	—	ナイロン 12	1.0	45	70	
比較例 7	シクロヘキサンジカボネン/ エチレングリコール/ テフタル酸 共重合体	—	—	—	—	0.1	40	28	
比較例 8	ナイロン 12	—	ポリブチレンテフタレート	—	ナイロン 12	0.9	43	80	
比較例 9	ナイロン 12	—	ポリブチレンテフタレート ナイロン 12 トリフェニル亜メチレン 50/50/0.1	—	ナイロン 12	1.2	60以上	25	

【0147】

【表 4】

チューブ構成 { 外径 8mm 内径 6mm }									
						透過速度		耐折れ性 (折れ直前の 曲げ半径mm)	
	最内層 10	接着層 11	中間層 12	接着層 13	最外層 14	Fuel C	メタノール5%含有Fuel C		
						(60℃)	(60℃) (40℃)		
比較例 10	ナイロン 12	—	ポリブチレンテラフタレート 無水マレイン酸変性 EPM 80/20	—	ナイロン 12	1.3	60 以上	18	28
比較例 11	ナイロン 12	—	ポリブチレンテラフタレート イソブチレンマレイン酸変性の イソシアヌレート 90/10	—	ナイロン 12	0.9	45	12	30
比較例 12	ナイロン 11	熱可塑性 ポリウレタン	ポリブチレンテラフタレート	熱可塑性 ポリウレタン	ナイロン 11	0.5	52	11	23
比較例 13	〃	—	ポリブチレンマレイン酸変性 EPM	—	〃	0.009	1.6	0.15	75
比較例 14	ポリブチレン マレイン酸変性 ポリブチレンマレイン酸変性 =4/4/1 混合物	ポリブチレンマレイン酸変性 ポリブチレンマレイン酸変性 =4/4/1 混合物	ポリブチレンマレイン酸変性 ポリブチレンマレイン酸変性 =4/4/1 混合物	熱可塑性 ポリウレタン	〃	0.3	16	2.8	26
比較例 15	〃	—	ポリブチレンマレイン酸変性 ポリブチレンマレイン酸変性 =4/4/1 混合物	—	〃	0.004	0.9	0.07	90

【0148】以下に、上記の表1～表4の結果に基づき、実施例で得られたチューブの燃料バリアー性、耐折れ性と、比較例で得られたチューブのそれらとを対比して説明する。

【0149】各表を対比してみれば明らかなように、比較例では比較例13以外はいずれも燃料の透過速度が大きく燃料バリアー性が劣ることが判る。

【0150】特に、比較例4～7に示した一般のポリエステル樹脂では、実施例に示したポリブチレンマレ

ート樹脂を用いた多層チューブに比べて数十倍の透過を示しており、この結果からポリブチレンマレイン酸変性樹脂の燃料バリアー性は著しく優れていることが明らかになった。

【0151】また、実施例1と比較例12のチューブとの比較結果から、以下のことがわかる。

【0152】比較例12のチューブは、接着層11、13を有するため、耐折れ性は良好であるものの、燃料の透過速度が大きく、Fuel C、アルコール混合燃料

いずれに対しても燃料バリアー性が著しく劣っている。

【0153】従って、中間層12の材質としては、ポリブチレンナフタレートの方がポリブチレンテレフタレートに比べて著しく優れている。

【0154】実施例1～7のチューブと比較例13のチューブとの比較結果から、以下のことがわかる。

【0155】実施例1～7のチューブと比較例13のチューブとでは、燃料バリアー性については大差がないものの、比較例13のチューブは耐折れ性が著しく劣っている。従って、接着層11、13を設けると、耐折れ性を格段に向上することができる。

【0156】また、実施例8のチューブと比較例14のチューブとの比較結果から以下のことがわかる。

【0157】比較例14のチューブは、実施例8のチューブに比べて透過速度が大きく、Fuel C、アルコール混合燃料いずれに対しても燃料バリアー性が数十倍も劣っている。従って、燃料バリアー性を高めるためには、中間層12の材質としては、ポリブチレンナフタレートの方がポリブチレンテレフタレートに比べて著しく優れている。

【0158】また、実施例8のチューブと比較例15のチューブとの比較結果から以下のことがわかる。

【0159】実施例8のチューブと比較例15のチューブとでは燃料バリアー性については大差がないものの、比較例15のチューブは、耐折れ性が著しく劣っている。一方、実施例8のチューブは、耐折れ性が格段に向

上している。

【0160】従って、接着層11、13を設けることにより耐折れ性を大幅に改良できる。

【0161】

【発明の効果】本発明によれば、代替燃料であるメタノール混合燃料や現行のガソリン燃料に対しても、十分な燃料バリアー性や耐薬品性を発揮できる。しかも、耐折れ性を向上でき、特に自動車等の輸送用車両の燃料チューブに好適な燃料移送用チューブを提供することができる。さらに、最内層の材質として、フッ素系樹脂又はポリアミド系樹脂を用いるので、耐加水分解性・耐燃料油性に優れ、経時的に劣化することがなく、従来の燃料移送用チューブに比べて耐久性を格段に向上できる燃料移送用チューブを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

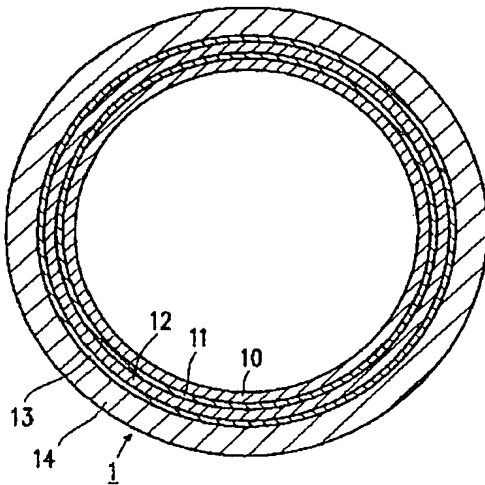
【図1】本発明の燃料移送用チューブの一実施例の横断面図である。

【図2】本発明の燃料移送用チューブの他の実施例の横断面図である。

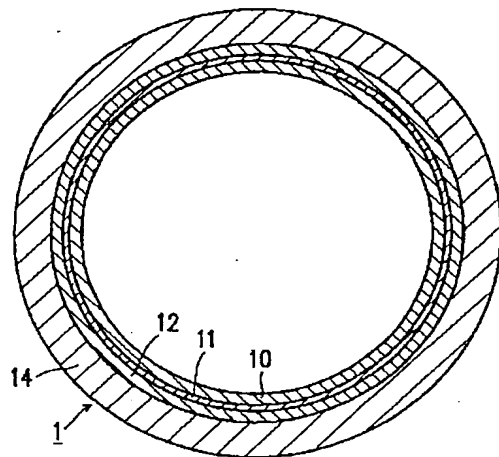
【符号の説明】

- 1 燃料移送用チューブ
- 10 最内層
- 11 接着層
- 12 中間層
- 13 接着層
- 14 外層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 笠崎 敏明
奈良県大和郡山市池沢町172番地 ニッ
タ株式会社 奈良工場内
(72) 発明者 井上 栄治
奈良県大和郡山市池沢町172番地 ニッ
タ株式会社 奈良工場内

(56) 参考文献 特開 平 6 - 23930 (J P , A)
欧州特許出願公開542185 (E P , A
1)

(58) 調査した分野 (Int. Cl. ⁷, D B 名)
B32B 1/00 - 35/00
F16L 9/00 - 11/24

